

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-319642

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09  
G03G 9/087

(21)Application number : 09-146037

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 21.05.1997

(72)Inventor : TAKIGUCHI TAKESHI  
KUKIMOTO TSUTOMU

(54) CARBON BLACK MASTERBATCH FOR TONER, TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE USING THE SAME AND PRODUCTION OF THE TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow carbon black in a toner to exist stably in a finely and uniformly dispersed state by using a carbon black masterbatch contg. a specified polyester resin as a base and having specified spectral characteristics at the time of producing the toner.

SOLUTION: A dispersible resin based on a polyester resin contg. ethoxylated etherified diphenol as an alcohol component and a polycarboxylic acid having  $\geq 3$  COOH groups as an acid component is premixed with carbon black, melted and kneaded. The resultant carbon black masterbatch is dissolved in xylene and the spectrum of transmitted light is measured. When absorbance at 450 nm wavelength in the spectrum and absorbance at 800 nm wavelength are represented by (a) and (b), respectively, in the case where the concn. of the carbon black in the xylene is expressed by 1 g/l, the masterbatch has spectral characteristics satisfying the condition of  $3 < b < 23 - 10 < (b - a) < (800 - 450) < 14$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3459751

[Date of registration] 08.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319642

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/09  
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 3 1

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-146037

(22) 出願日

平成9年(1997)5月21日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 瀧口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 久木元 力

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トナー用カーボンブラックマスターバッチ、それを用いた静電荷現像用トナー及び該トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 トナー中のカーボンブラックを、粒径が小さく、且つ均一に分散された状態で安定に存在させることを可能とするカーボンブラックマスターバッチの提供、及び、トナー飛散や画像カブリを生じることのない良好な画像特性を、安定に維持し得る静電荷現像用トナー、及びその製造方法の提供。

【解決手段】 少なくとも、アルコール成分としてエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を含有し、且つ酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を主成分とする樹脂中に、カーボンブラックを分散させた特定の分光特性を有するトナー用カーボンブラックマスターバッチ、該マスターバッチを用いた静電荷現像用トナー、及び静電荷現像用トナーの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、アルコール成分としてエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を含有し、且つ酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を主成分とする樹脂中に、カーボンブラックを分散させたトナー用カーボンブラックマスターバッチにおいて、キシレン中に溶解して分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をa、及び800nmにおける吸光度をbとした時、a及びbが以下の条件

$$3 < b < 23 - 10 < (b - a) / (800 - 450) < 14$$

を満足することを特徴とするトナー用カーボンブラックマスターバッチ。

【請求項2】 ポリエステル樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の0.1～45mol%含有し、且つ3価以上の多価カルボン酸を全モノマー量の0.1～20mol%含有する請求項1に記載のトナー用カーボンブラックマスターバッチ。

【請求項3】 ポリエステル樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の3～45mol%含有し、且つ3価以上の多価カルボン酸を全モノマー量の0.1～15mol%含有する請求項1に記載のトナー用カーボンブラックマスターバッチ。

【請求項4】 3価以上の多価カルボン酸中に、少なくとも、全てのカルボキシル基が芳香族環に直接結合した構造をとる芳香族多価カルボン酸及び/又はそのエステル誘導体を有する請求項1～請求項3のいずれかに記載のトナー用カーボンブラックマスターバッチ。

【請求項5】 少なくとも、アルコール成分としてエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を含有し、且つ酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を主成分とする樹脂中に、カーボンブラックを分散させたトナー用カーボンブラックマスターバッチであって、キシレン中に溶解して分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をa、及び800nmにおける吸光度をbとした時、a及びbが以下の条件

$$3 < b < 23 - 10 < (b - a) / (800 - 450) < 14$$

を満足するトナー用カーボンブラックマスターバッチと、少なくともトナー用結着樹脂とが混合されてトナー化され、且つトナー化後のTgが45℃～70℃に調整されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 ポリエステル樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の0.1～

45mol%含有し、且つ3価以上の多価カルボン酸を全モノマー量の0.1～20mol%含有する請求項5に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 ポリエステル樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の3～45mol%含有し、且つ3価以上の多価カルボン酸を全モノマー量の0.1～15mol%含有する請求項5に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 3価以上の多価カルボン酸中に、少なくとも、全てのカルボキシル基が芳香族環に直接結合した構造をとる芳香族多価カルボン酸及び/又はそのエステル誘導体を有する請求項5～請求項7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 トナーをキシレン中に溶解して分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をA、及び800nmにおける吸光度をBとした時、A及びBが以下の条件を満足する請求項5～請求項8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

$$3 < B < 25 - 14 < (B - A) / (800 - 450) < 10$$

【請求項10】 少なくとも、アルコール成分としてエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を含有し、且つ酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を主成分とする樹脂中に、カーボンブラックを分散させ、キシレン中に溶解して分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をa、及び800nmにおける吸光度をbとした時、a及びbが以下の条件

$$3 < b < 23 - 10 < (b - a) / (800 - 450) < 14$$

を満足するカーボンブラックマスターバッチを調製する工程と、該カーボンブラックマスターバッチを結着剤樹脂と混練し、混練物を得る工程と、該混練物を冷却後、粉砕する工程とを有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項11】 ポリエステル樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の0.1～45mol%含有し、且つ3価以上の多価カルボン酸を全モノマー量の0.1～20mol%含有する請求項10に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 ポリエステル樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の3～45mol%含有し、且つ3価以上の多価カルボン酸を全モノマー量の0.1～15mol%含有する請求項10に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項13】 3価以上の多価カルボン酸中に、少な

10

20

30

40

50

くとも、全てのカルボキシル基が芳香族環に直接結合した構造をとる芳香族多価カルボン酸及び／又はそのエステル誘導体を有する請求項10～請求項12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項14】 トナーをキシレン中に溶解して分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g／リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をA、及び800nmにおける吸光度をBとした時、A及びBが以下の条件を満足する請求項10～請求項13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

$$3 < B < 25 - 14 < (B - A) / (800 - 450) < 10$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法等に使用されるトナー用カーボンブラックマスターバッチ、それを用いた静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用して種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の被記録材上にトナー画像を静電的に転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気等によりトナー画像を定着して複写物を得ている。又、トナーを用いて現像する方法或いはトナー画像を定着させる方法としては、従来各種の方法が提案されており、夫々の画像形成プロセスに適した方法が採用されている。更に近年では、上記した電子写真法に対し、高速複写化、高画質化及び高安定性等の、より高度の技術が要求されてきている。

【0003】一方、上記電子写真法に用いられるトナーは、結着樹脂、着色剤である染料、荷電制御剤及びワックス等が含有された原材料を、混合、熔融混練した後、粉碎、分級して得られる。この際の重要な点は、染料や荷電制御剤等の添加剤を結着樹脂中に均一な状態にまで分散させることにある。即ち、これらの添加剤の分散不良が生じると、帯電特性が悪化し、画像特性の変動や、カブリやトナー飛散等の画像劣化の発生の原因となる。

【0004】ここで、トナーの代表的な製法としては、例えば、スチレン系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂等の結着樹脂中に、着色剤、オフセット防止剤及び荷電制御剤等の原料を熔融混練により分散させた後、混練物を微粉碎装置で粉碎して、粉碎物を分級機で分級することにより、所望の粒径を有するトナーを得る方法が用いられてい

る。この際、黒色トナー用着色剤としては、カーボンブラックが汎用されている。

【0005】しかしながら、このようにして製造されたトナー中に、カーボンブラックが十分に分散されていない場合にはトナー表面にカーボンブラックが露出し易く、このカーボンブラックは一般に導体であるため、トナーの抵抗が部分的に低下することがあり、トナーの帯電量に変動を生じる。その結果、画像特性の変動、カブリ又はトナー飛散等が発生し易くなって、記録安定性に乏しいものとなる。

【0006】こういった分散不良の問題に対して、いくつかの方法が提案されている。例えば、トナー中の染料濃度よりも高い濃度の染料をバインド樹脂中に含有させた所謂マスターバッチを予め作製しておき、該マスターバッチを着色剤として使用する方法がある。マスターバッチを作製する方法としては、バインド樹脂と染料とを前混合し、それを更に二本ロール等で混練する製造方法が主である。しかし、この方法では、染料が樹脂に十分に濡れず、安定性を十分に満足できていないのが現状である。

【0007】又、これと類似した方法に、例えば、特開昭62-30259号公報に、上記のような方法で作製したマスターバッチを微粉碎した後に、残りの樹脂を配合し、熔融混練を行う方法が記載されているが、上記の方法も、マスターバッチにおける染料の分散の度合いが、最終的にトナーにける染料の分散性を大きく左右すると考えられるので効果のほどは疑問である。又、特開昭63-205664号公報では、高い濃度の染料をバインド樹脂中に含有させるマスターバッチの作製時に、強い剪断力をかける一方、希釈練り工程においては弱い剪断力をかける方法が記載されているが、これらだけで十分な分散性達成の効果が得られるとは考え難い。

【0008】その他の方法として、例えば、特開昭61-156054号公報に、溶剤中に原材料を溶解して混合した後に、溶剤を蒸発させてマスターバッチを作製する別のマスターバッチの作製方法が記載されているが、溶液状の混合物を攪拌しただけでは十分な剪断力がかからないので、該方法によっても、トナー中におけるカーボンブラック等の染料の十分な分散が達成できるかどうかは疑問である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、トナー中のカーボンブラックを、粒径が小さく、且つ均一に分散された状態で安定して存在させることを可能とするトナー用カーボンブラックマスターバッチを提供することにある。本発明の他の目的は、トナー飛散や画像カブリを生じることのない良好な画像特性を、安定に維持し得る静電荷像現像用トナー、及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

5

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも、アルコール成分としてエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を含有し、且つ酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を主成分とする樹脂中に、カーボンブラックを分散させたトナー用カーボンブラックマスターバッチにおいて、キシレン中に溶解して分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をa、及び800nmにおける吸光度をbとした時、a及びbが以下の条件

$$3 < b < 23 - 10 < (b - a) / (800 - 450) < 14$$

を満足することを特徴とするトナー用カーボンブラックマスターバッチ、該カーボンブラックマスターバッチを用いた静電荷像現像用トナー、及び静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0011】本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の組成からなるポリエステル樹脂を主成分とし、且つ特定の分光特性を有するカーボンブラックマスターバッチをトナー製造時に用いることにより、トナー中に分散させた状態におけるカーボンブラックの粒径（以下、単にカーボンブラックの分散粒径と呼ぶ）を小さくすることができ、且つ、均一な状態で分散させることが可能となることを見出し、このトナーを使用すれば、トナー飛散や画像カブリを生じることのない良好な画像特性が安定に維持され得ることを知見して本発明を完成させるに至った。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。先ず、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチの特徴は、特定の組成からなるポリエステル樹脂を分散樹脂の主成分とする点にある。前述したように、カーボンブラックマスターバッチとは、基本的には、バインダ樹脂と高配合のカーボンブラックを主体とする配合物を予備混合した後、熔融混練して製造されるものである。このカーボンブラックのマスターバッチの製造においては、先ず、製造の際に使用されるバインダ樹脂は、トナー用結着樹脂を基本として選択されるため、組成的にかなりの制限を受ける。又、上記の製造工程においては、個々の1次粒子が凝集した状態にあるカーボンブラックを、再凝集を防ぎながら、できうる限り細かく、且つ均一な状態でバインダ樹脂中に分散させる必要があるため、分散した状態のカーボンブラックの凝集力に打ち勝つように、バインダ樹脂とカーボンブラックとの相互作用を強くする等の工夫が必要となる。

【0013】本発明者等が鋭意検討した結果、少なくとも、アルコール成分としてエトキシ化されたエーテル化

6

ジフェノール成分を含有し、酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有するポリエステル樹脂を主成分としてなる分散樹脂とカーボンブラックとを予備混合し、その後、熔融混練してカーボンブラックのマスターバッチを製造すれば、カーボンブラックの再凝集を有効に防ぎつつ、カーボンブラックの分散粒径を非常に細かくすることができ、且つ均一に分散された状態でカーボンブラックを分散樹脂中に存在させ得ることが可能であることが明らかとなった。

【0014】これは、分散樹脂を構成するジフェノールにおけるエトキシ基の部分と、カーボンブラック表面のカルボキシル基との相互作用が、カーボンブラックの凝集力よりも強いために、カーボンブラック粒子の再凝集を有効に抑制しているためと推察される。更に、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチは、3価以上の多価カルボン酸が含有されているので架橋構造を有し、このため、いったん分散せしめたカーボンブラック粒子の動きが構造的に妨げられ、粒子同士が再度接触することを妨げる働きをしていることも挙げられる。又、本発明で使用するポリエステル樹脂には、アルコール成分として、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分が含有されていることから、その熱熔融特性は、一般にトナーに必要とされる被転写体上への定着特性を妨げるものではない。更に、酸成分として3価以上の多価カルボン酸を含有し、適度の架橋構造を有するため、カーボンブラック分散工程及びトナー化工程の2度にわたる混練においてポリマー鎖がある程度切断されたとしても、トナーの耐ブロッキング性に悪影響を及ぼさない。

【0015】本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチの更なる特徴としては、上記の如くして得られるマスターバッチをキシレン中に溶解させ、分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度をa、及び800nmにおける吸光度をbとした時、a及びbが以下の条件を満足する特定の分光特性を有することが挙げられる。

$$3 < b < 23 - 10 < (b - a) / (800 - 450) < 14$$

【0016】一般に、カーボンブラックと光との相互作用は、光吸収と乱反射が主である。そして、カーボンブラックの分散径が小さい程、換言すれば、カーボンブラックの分散状態が良好な程、短波長の入射光線に対して吸収以上に乱反射を起こし易い。従って、有機溶剤中に分散しているカーボンブラックの分散状態が良好な場合、短波長側における透過光強度が高くなる。即ち、吸光度が低下することとなる。そこで、本発明においては、キシレン中でのカーボンブラックの分散の目安として、キシレン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450nm及び800nm

における吸光度を採用し、夫々波長450nmにおける吸光度をa、及び800nmにおける吸光度をbとした場合に、a及びbが以下の条件を満足しているか否かを判断の基準に採用する。

$$3 < b < 23 - 10 < (b - a) / (800 - 450) < 14$$

【0017】即ち、分散性の目安として、 $23 \leq b$ である場合は、800nmにおける吸光度bが高いこと、言い換えると透過光強度が低いことを意味しており、キシレン中に分散しているカーボンブラックの分散粒径が大きいこと、即ち、カーボンブラックの分散状態がよくないことを表している。一方、 $b \leq 3$ の場合は、キシレン中に分散しているカーボンブラックの分散粒径が非常に細かいことを示しているが、このようなカーボンブラックマスターバッチから製造されたトナーを使用して画像を形成した場合には、着色性が赤味を示すようになってしまうため好ましくない。

【0018】又、上記した $(b - a) / (800 - 450)$ という値は、波長450~800nm間で得られる透過光スペクトルにおける吸光度の傾き(変化)を表しており、この値が正側に大きい程、キシレン中のカーボンブラックの分散粒径が小さいことを意味している。そして、分散性の目安として、 $(b - a) / (800 - 450) \leq -10$ の関係にある場合には、マスターバッチ中におけるカーボンブラックの分散状態が不充分であるといえ、一方、 $14 \leq (b - a) / (800 - 450)$ の場合は、カーボンブラックの分散径が非常に細かいことを示しているが、 $b \leq 3$ の場合と同様に、やはり現像画像の着色性が赤味を示すようになるので好ましくない。上記のカーボンブラックの分散性を判断する分析手段により確認したところ、先に説明した材料によって調製した本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチの分光特性は上記範囲を示しており、分散樹脂中におけるカーボンブラックの分散状態が非常に良好であることが確認された。

【0019】以上のように、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチにおいては、カーボンブラックがマスターバッチ中に、分散粒径が小さく且つ均一な状態で分散されているため、これを利用することによって、画像特性に優れた本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。以下、これについて説明する。

【0020】上記のようにして得られたカーボンブラックマスターバッチは、適当な粒径にまで粉碎された後、トナーに要求される現像性、転写性及び定着性等といった種々の特性が満たされるように選択された、結着樹脂、荷電制御剤、その他の添加剤と共に予備混合された後、常法におけるトナーの製造手段に準じて、熔融混練、冷却、粗・微粉碎、分級、外添処理等の工程を経てトナー化される。しかしながら、本発明者等の検討によれば、このトナー化における熔融混練の際に、カーボン

ブラックの再凝集が非常に起こり易く、分散不良の問題を解消することを目的として行なわれているマスターバッチを使用するトナーの製造方法においても、通常の手法で製造されたカーボンブラックのマスターバッチを使用した場合には、この段階における再凝集を完全には防ぎきれず、その効果が不十分なものになってしまうことが明らかとなった。

【0021】これは、カーボンブラックのマスターバッチに使用されているマスターバッチ用バインダ樹脂と、トナー化の際に使用するトナー化用結着樹脂とは、一般に相溶し易い組み合わせで選択されるため、トナー化における熔融混練の際に、カーボンブラックを覆っているバインダ樹脂が結着樹脂中に溶け出すことが生じるので、露出したカーボンブラック粒子が溶融した樹脂中で運動中に、粒子同士が接触して再凝集することが起こってしまうためと考えられる。

【0022】これに対し、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチにおいては、カーボンブラック粒子表面が架橋構造を有する樹脂で覆われているため、トナー化における熔融混練の際においてもカーボンブラックが露出しにくく、カーボンブラック粒子同士が接触することが生じないので、再凝集が有効に抑制される。この結果、トナー化後も、結着樹脂中におけるカーボンブラックの状態が、非常に細かく且つ均一な状態で維持される。更に、分散樹脂を構成するジフェノールにおけるエトキシ基の部分と、カーボンブラック表面のカルボキシル基との相互作用が強いことも、カーボンブラック粒子の再凝集を抑制する効果を生み出している。

【0023】このように、一般に述べられている、先ずカーボンブラックのマスターバッチを製造し、次に、これと結着樹脂とを混合してトナー化する工程については、これ迄あまり注目されていなかったが、実は、このトナー化の工程もカーボンブラックの分散性を大きく左右する非常に重要なプロセスであることがわかった。これに対し、本発明のカーボンブラックマスターバッチを使用すれば、上記のような理由により、このトナー化の工程に左右されることなく、トナー化後もカーボンブラックの良好な分散状態を維持しうる。この結果、このようなトナーを使用した現像剤により画像を形成すれば、高品位な画像を安定して提供することが可能となる。

【0024】以下、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチの主成分であるポリエステル樹脂の構成材料について説明する。本発明で使用するアルコールモノマーとしてのエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分の含有量としては、ポリエステル樹脂を構成する全モノマー量の0.1~45mol%とすることが好ましく、更には、3~45mol%とすれば一層好ましい。又、酸モノマーとして含有させる3価以上の多価カルボン酸成分の含有量は、全モノマー量の0.1~20mol%とすることが好ましく、更には、0.1~15

m o 1 %とすれば一層好ましい。

【0025】即ち、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分の含有量が0.1 m o 1 %未満の場合は、上記したようなカーボンブラック粒子の再凝集を防ぐ効果が乏しいものとなり、この結果、分散性に優れる良好なカーボンブラックマスターバッチが得られにくくなる上に、トナー化の際の溶融混練時に生じ易い再凝集を有効に防止することができないため、トナー化後におけるカーボンブラックの良好な分散状態の維持が困難となる。一方、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分の含有量が45 m o 1 %を超えてしまうと、一般に、エトキシ基の部分の結合は、溶融混練時に切断され易いことから推測されるように、トナー化の際における結着樹脂との溶融混練時にカーボンブラック粒子が分散体より露出することが生じ、結着樹脂中で再凝集することが生じ易くなる。更には、ポリエステル樹脂を構成するエトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分の含有量が多過ぎると、カーボンブラックマスターバッチのT gが低下してしまい、トナー化した際の耐ブロッキング性が低下する。

【0026】更に、3価以上の多価カルボン酸成分の含有量が、ポリエステル樹脂を構成する全モノマーの0.1 m o 1 %未満では、トナー化の工程においてカーボンブラックの再凝集が防ぎきれず、一方、3価以上の多価カルボン酸成分の含有量が20 m o 1 %を超えてしまうと、凝集したカーボンブラックを分散樹脂中でほぐした後、表面を覆うことが難しくなる。更に、架橋成分が多過ぎてしまうため、トナー化した際に定着性に乏しいものとなる。

【0027】本発明においては、上記のような含有量で使用する本発明において使用する3価以上の多価カルボン酸成分としては、全てのカルボキシル基が芳香族環に直接結合した構造をとる芳香族多価カルボン酸及び／又はそのエステル誘導体を用いることが特に好ましい。このようなものとしては、例えば、トリメリット酸、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸又はその無水物、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0028】本発明においては、例えば、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸やこれらの誘導体等の3価以上の脂肪族の脂肪酸を使用することもできる。しかし、芳香族多価カルボン酸を使用した場合と比較すると、脂肪族の多価カルボン酸を使用した場合は、カーボンブラックの再凝集を防ぎきれない傾向がある。これは、脂肪族の多価カルボン酸を使用した場合は、ポリエステル樹脂が架橋構造をとっていても、架橋部分の分子運動がある程度可能なためトナー化の工程において熱運動を起こし易いので、カーボンブラックマスターバッチ中に包み込まれていたカーボンブラックが逃げ易くなり、カーボンブラック粒子同士が接触して再凝集を生じる場合があるものと思われる。

これに対し、芳香族多価カルボン酸を用いた場合は、架橋部分の熱運動が少ないため、マスターバッチ中にカーボンブラックが包み込まれた状態が維持されるので、トナー化の工程においてもカーボンブラックの熱運動による再凝集を抑制し易いものと考えられる。

【0029】上記のような構成を有する本発明の分散樹脂を使用して、トナーの製造に有効なカーボンブラックマスターバッチを作製する場合には、カーボンブラック100重量部に対して25~900重量部の割合で上記分散樹脂を使用することが好ましく、より好ましくは、100~900重量部とする。分散樹脂が25重量部未満では、トナー化の工程においてカーボンブラックの再凝集を防ぎきれず、一方、900重量部より多くなると、得られたカーボンブラックマスターバッチと結着樹脂とを混合してトナー化する際に、結着樹脂の混合比を押さえる必要が生じるので、現像剤に必要なとされる諸特性の調整が難しくなる。

【0030】上記のようにして得られる本発明のカーボンブラックマスターバッチは、少なくとも電子写真トナー用結着樹脂と混合されてトナー化されて、本発明の静電荷像現像用トナーとされる。この際のトナー化の方法としては、カーボンブラックマスターバッチを結着樹脂と予備混合した後、これを溶融混練、冷却、粗・微粉碎、分級、外添処理等のトナー化の従来公知の工程が用いられる。本発明においては、このようにして得られるトナーのT gが45~70℃となるように調整する。即ち、T gが45℃未満の場合は、現像剤を高温箇所に放置した場合等に、カーボンブラックの再凝集が発生する恐れがあり、又、現像剤の耐ブロッキング性も不十分なものとなる。一方、T gが70℃を超えてしまうと、現像剤に必要な熱定着性が得られない。

【0031】上記のようにして本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合に、トナー化における予備混合の際に、電子写真トナー用結着樹脂に加えて、帯電制御剤或いは定着用助剤等、必要に応じて他の添加剤を合せて配合することができるが、カーボンブラックマスターバッチを調製する場合に、予めカーボンブラックと共に、前述の分散樹脂中に含有せしめておいてもよい。

【0032】この際、いずれの方法においても、カーボンブラックをはじめとする各種の添加剤の量が、最終的にトナー中に含有されるべき各成分の目標値となるように調整されて、結着樹脂によるカーボンブラックマスターバッチの希釈が行なわれればよい。例えば、カーボンブラックについては、トナー中の含有率が2~15%になるよう調整されるのが好ましい。

【0033】本発明の静電荷像現像用トナーにおける更なる特徴として、上記の如くして得られたトナーが、特定の吸光特性を有することが挙げられる。即ち、本発明のトナーをキシレン中に溶解し、分散可能成分を分散させた状態で測定した透過光スペクトルにおいて、キシレ



ン中のカーボンブラック含有濃度を1g/リットルに換算した場合の波長450における吸光度をA、及び800nmにおける吸光度をBとした時、A及びBが以下の条件を満足するものであることが好ましい。

$$3 < B < 25 - 1.4 < (B - A) / (800 - 450) < 10$$

先に述べたように、一般に、カーボンブラック粒子と光との相互作用は、光吸収と乱反射が主である。そして、カーボンブラックの分散径が小さい程、換言すれば、カーボンブラックの分散状態が良好な程、短波長の入射光線に対して吸収以上に乱反射を起こし易い。従って、有機溶剤中において、不溶成分であるカーボンブラックの分散性が良好な場合、短波長側における透過光強度が高くなる。即ち、吸光度が低下することとなる。そこで、トナー中におけるカーボンブラックの分散性の目安として、キシレン中のカーボンブラック含有濃度をトナー1g/リットルに換算した場合の波長450nm及び800nmにおける吸光度を採用し、夫々、波長450nmにおける吸光度をA、800nmにおける吸光度をBとした場合に、A及びBが以下の関係を満足しているか否かを判断の基準に採用する。

$$3 < B < 25 - 1.4 < (B - A) / (800 - 450) < 10$$

【0034】即ち、分散性の目安として、 $25 \leq B$ である場合は、800nmにおける吸光度Bが高いこと、言い換えると透過光強度が低いことを意味しており、先述したように、キシレン中に分散されているカーボンブラックの分散粒径が大きいこと、即ち、トナー中のカーボンブラックの分散状態がよくないことを表している。一方、 $B \leq 3$ の場合は、キシレン中に分散しているカーボンブラックの分散粒径が非常に細かいことを示しているが、このようなトナーを使用した現像剤を使用して画像を形成した場合には、着色性が赤味を示すようになってしまうため好ましくない。

【0035】又、上記した $(B - A) / (800 - 450)$ という値は、波長450～800nm間で得られる透過光スペクトルにおける吸光度の傾き(変化)を表しており、この値が正側に大きい程、キシレン中のカーボンブラックの分散粒径が小さいことを意味している。そして、分散性の目安として、 $(B - A) / (800 - 450) \leq -1.4$ の関係にある場合には、トナー中におけるカーボンブラックの分散状態が不充分であるといえ、一方、 $1.0 \leq (B - A) / (800 - 450)$ の場合は、カーボンブラックの分散径が非常に細かいことを示しているが、 $B \leq 3$ の場合と同様に、やはり現像画像の着色性が赤味を示すようになるので好ましくない。

【0036】上記のトナー中におけるカーボンブラックの分散性を判断する分析手段により確認したところ、本発明のトナー用カーボンブラックマスターバッチを用いてトナー化した後に得られるトナーの吸光度は、上記範

囲を示すことが分かった。即ち、トナー化の際における溶融混練の際のカーボンブラックの再凝集が抑制され、その結果、得られるトナー中におけるカーボンブラックの分散状態も非常に良好であることが明らかとなった。

【0037】本発明に使用する電子写真トナー用結着樹脂としては、従来公知のものが全て使用可能であり、例えば、ポリスチレン、ポリP-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-P-クロルスチレン共重合体、スチレン-アロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリアロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアマイド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等を、単独或いは混合して使用できる。

【0038】又、必要に応じて加える帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、オイルブラック、スピロブラック等の油性染料；ナフテン酸、オクチル酸、脂肪酸、樹脂酸のマンガ、鉄、コバルト、ニッケル、鉛、亜鉛、セリウム、カルシウム等の金属塩である金属石ケン；含金属アゾ染料、ピリミジン化合物；サリチル酸或いはその誘導体のクロム、アルミニウム、鉄等の金属化合物等が挙げられる。通常これらの添加剤は、現像剤に対して0.1～10重量部の範囲で使用される。

【0039】更に、色味を調整する目的で、必要に応じてその他の染料を併用してもよい。又、本発明の静電荷現像用トナーには、現像剤の定着性を改良するため、定着助剤を添加してもよい。定着助剤としては、例えば、低分子量ポリアロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス等の各種ワックス、その他低分子量オレフィン重合体、脂肪酸アミド、シリコンオイル等が挙げられる。これら定着助剤は、現像剤に対して0.5～10重量部を用いることが好ましい。



【0040】本発明の静電荷像現像用トナー用の結着樹脂には、更に流動性向上剤が添加されていてもよい。流動性向上剤としては、トナー粒子に添加することにより、添加後の流動性を向上させ得るものであれば特に限定されるものではない。例えば、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体、それらの表面を疎水化処理したもの等を、単体或いは2種以上を併用して用いることができる。

【0041】本発明の静電荷像現像用トナー用の結着樹脂は、上記のようにして得られるトナーを1成分系現象剤として調製して使用してもよく、又、キャリアと併用して2成分系現象剤として使用してもよい。この際に使用するキャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉、ガラスビース、磁性粉を樹脂中に分散させたもの等、従来公知のものが挙げられる。これらのキャリアは、必要に応じて表面を樹脂等で被覆してもよいが、この場合に使用される樹脂としては、フッ素含有樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらの被覆用の樹脂は、単独で使用してもよいし、2種類以上の樹脂を併用してもよい。又、トナーとキャリアとの混合比率は、現像剤中のトナー濃度として、1~15重量%、好ましくは2~13重量%とすると通常良好な結果が得られる。

【0042】以下に、本発明で使用する各物性値の測定方法及び評価方法について述べる。

#### (1) トナーのT<sub>g</sub>の測定方法

本発明においては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い、以下の方法で測定した。まず、測定試料は、5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。そして、これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/min.で常温常温下で測定を行う。この結果、この昇温過程で、温度40℃~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られるが、このときの吸熱ピークが出る前と出た後でのベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるガラス転移温度T<sub>g</sub>とする。

#### 【0043】(2) 透過光スペクトル測定

本発明においては、島津自記分光光度計、UV-2200(島津社製)を用い、以下の方法で測定した。マスターバッチ試料又はトナー試料を秤量し、キシレン中に溶解させ、測定用試料とする。その際、溶けにくいようであれば、乳鉢等で試料を解砕後溶解させるとよい。溶解速度が遅い或いは不溶成分が多いようであれば加熱してもよいが、30分以上加熱するのは好ましくない。せいぜい15分程度の加熱が好ましい。その後、30分程度放冷し、上澄みを採取し測定用試料とする。こうして得られた試料は、マスターバッチ中或いはトナー中のキシ

レン可溶成分及びキシレン分散可能成分がキシレン中に分散されたものである。得られた測定用試料を、光透過距離1cmの石英セルに入れて、200nm~900nmの領域で透過光スペクトルを測定する。

【0044】次に、余った測定用試料から一定量(=Lリットルとする)を計りとり、エヴァポレーター等でキシレンを除去した後、残った分散物の重量(=Wgとする)を測定して、試料濃度C<sub>1</sub>(g/リットル)を下記の式より求める。

$$C_1 = W/L$$

いま、カーボンブラックマスターバッチ試料或いはトナー試料中のカーボンブラック含有濃度をC<sub>2</sub>wt%とし、上記で測定したスペクトルから得られる波長450nmにおける吸光度をα、800nmにおける吸光度をβとすると、カーボンブラック濃度1g/リットルに換算した場合の波長450nmにおける吸光度a又はA、及び波長800nmにおける吸光度b又はBは、夫々下記の式で求められる。

$$a \text{ 又は } A = \alpha \times 100 / (C_1 \times C_2)$$

$$b \text{ 又は } B = \beta \times 100 / (C_1 \times C_2)$$

#### 【0045】(3) 摩擦帯電量の測定方法

図1はトナーの帯電量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン13のある金属製の測定容器12に、摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアとの混合物(現像剤)約0.5~1.0gを入れ、金属製の蓋14をする。このときの測定容器12全体の重量を秤り、W<sub>1</sub>(kg)とする。次に、吸引機11(測定容器12と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口16から吸引し、風量を調整して真空計15の圧力を2,450Pa(250mmHg)とする。この状態で十分、好ましくは約2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計18の電位をV(ボルト)とする。ここで17はコンデンサーであり、容量をC(mF)とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW<sub>2</sub>(kg)とする。以上の測定値から、このときのトナーの摩擦帯電量(mC/kg)は下記式の如く計算される。

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

#### 【0046】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。尚、文中「部」又は「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

#### 【0047】実施例1

(カーボンブラックマスターバッチ1の製造例) エトキシ化ビスフェノールA/プロポキシ化ビスフェノールA/フマル酸/テレフタル酸/トリメリット酸(mol%組成比:20/30/15/30/5)を縮重合して得られるポリエステル樹脂を主成分とする分散樹脂70重

量部と、1次粒径40nmのカーボンブラック30重量部を3本ロールを用いて混練し、1mmのメッシュをパスするよう粉碎してカーボンブラックマスターバッチ1を得た。得られたマスターバッチ1について、先に述べた方法で透過光スペクトル測定を測定し、その吸光特性を調べたところ、表1に示したように、カーボンブラックが良好に分散されていることが分かった。

#### 【0048】実施例2

(カーボンブラックマスターバッチ2の製造例) 表1に示すように、分散樹脂の主成分であるポリエステル樹脂のアルコール成分の組成比を変更した以外は、実施例1と同様にしてカーボンブラックマスターバッチ2を製造した。又、実施例1の場合と同様に、得られたマスターバッチ2について、先に述べた方法で透過光スペクトル測定を測定し、その吸光特性を調べたところ、表1に示したように、カーボンブラックが良好に分散されていることが分かった。

#### 【0049】比較例1

(カーボンブラックマスターバッチ3の製造例) 表1に示すように、分散樹脂の主成分であるポリエステル樹脂のアルコール成分に、エトキシ化ビスフェノールAを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、比較用のカーボンブラックマスターバッチ3を製造した。実施例1の場合と同様に、得られたマスターバッチ3について、先に述べた方法で透過光スペクトル測定を測定し、その吸光特性を調べた。この結果、表1に示したように、カーボンブラックの分散性がカーボンブラックマスターバッチ1及び2に比べて劣っていることが分かった。

#### 【0050】実施例3及び4

(カーボンブラックマスターバッチ4及び5の製造例) 分散樹脂の主成分であるポリエステル樹脂の組成内容を、夫々表1に示すように代えた以外は、実施例1と同様の手法によってカーボンブラックマスターバッチ4及び5を製造した。実施例1の場合と同様に、得られたカ

ーボンブラックマスターバッチについて、先に述べた方法で透過光スペクトル測定を測定し、その吸光特性を調べたところ、表1に示したように、カーボンブラックマスターバッチ4については、特にカーボンブラックが良好に分散されていることが分かった。又、トリメリット酸の含有量の多いカーボンブラックマスターバッチ5は、カーボンブラックマスターバッチ4と比較するとやや分散性に劣っていた。

#### 【0051】比較例2

10 (カーボンブラックマスターバッチ6の製造例) 表1に示すように、分散樹脂の主成分であるポリエステル樹脂の酸成分に、3価以上の多価カルボン酸を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして、比較用のカーボンブラックマスターバッチ6を製造した。そして、実施例1の場合と同様に、得られたカーボンブラックマスターバッチについて、先に述べた方法で透過光スペクトル測定を測定し、その吸光特性を調べた。この結果、表1に示したように、カーボンブラックの分散性がカーボンブラックマスターバッチ1及び2に比べて劣っていることが分かった。

#### 【0052】実施例5

20 (カーボンブラックマスターバッチ7の製造例) 分散樹脂の主成分であるポリエステル樹脂の酸成分に、トリメリット酸の代わりに脂肪族の多価カルボン酸である1, 2, 4-ブタントリカルボン酸を使用した以外は、実施例1と同様の手法によってカーボンブラックマスターバッチ7を製造した。そして、実施例1の場合と同様に、得られたカーボンブラックマスターバッチについて、先に述べた方法で透過光スペクトル測定を測定し、その吸光特性を調べたところ、表1に示したように、カーボンブラックが良好に分散されていることが分かった。

#### 【0053】

#### 【表1】

表1：マスターバッチの主な成分と吸光特性

マスターバッチ	17 ポリエステル樹脂のアルコール成分		18 ポリエステル樹脂の酸成分		吸光度 b	$\frac{b-a}{800-450}$
	成分名	成分比 (mol %)	酸成分	成分比 (mol %)		
1	エトキシ変性ビスフェノールA/プロポキシ変性ビスフェノールA	20/30	フマル酸/ テレフタル酸/ トリメリット酸	15/30/5	10	8
2	エトキシ変性ビスフェノールA/プロポキシ変性ビスフェノールA	45/5	フマル酸/ テレフタル酸/ トリメリット酸	15/30/5	9	2
3	プロポキシ変性ビスフェノールA	50	フマル酸/ テレフタル酸/ トリメリット酸	15/30/5	27	-16
4	エトキシ変性ビスフェノールA	50	フマル酸/ テレフタル酸/ トリメリット酸	15/30/5	6	5
5	エトキシ変性ビスフェノールA/プロポキシ変性ビスフェノールA	20/30	フマル酸/ テレフタル酸/ トリメリット酸	13/26/21	22	-9
6	エトキシ変性ビスフェノールA/プロポキシ変性ビスフェノールA	20/30	フマル酸/ テレフタル酸	15/35	28	-15
7	エトキシ変性ビスフェノールA/プロポキシ変性ビスフェノールA	20/30	フマル酸/ テレフタル酸/ 1,2,4-ブタン トリカルボン酸	15/30/5	14	6

【0054】

## 実施例6

(トナー製造例1)

- ・エトキシ化ビスフェノールA/プロポキシ化ビスフェノールA/フマル酸/トリメリット酸 (mol%組成成分比: 20/30/45/5) を縮重合して得られるポリエステル樹脂 88.5重量部
- ・カーボンブラックマスターバッチ1 16.5重量部
- ・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 2重量部

【0055】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後、ハンマーミルを用いて約1mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物を風力分級して、重量平均粒径が6.8 $\mu$ mである黒色粉体を得た。この黒色粉体100部と表面を疎水化処理した酸化チタン微粉末1.5部とをヘンシェルミキサーで混合し、Tgが61℃のトナー1を得た。得られたトナー1のTgは61℃であった。又、先に述べた測定方法により、キシレンを溶剤として使用して透過光スペクトルを測定した。そして、このスペクトルから吸光特性を求めたところ、下記のように、カーボンブラックマスターバッチ1のカーボンブラックの分散性がトナー化後にも損なわれていないことが確認された。

$$B=16$$

$$(B-A)/(800-450)=6$$

## \*【0056】実施例7

(トナー製造例2) カーボンブラックマスターバッチ1をカーボンブラックマスターバッチ2に代えた以外は実施例6と同様の手法により、Tgが60℃のトナー2を得た。又、得られたトナーについても、トナー1と同様に製造直後の物性を調べ、表2に示しが、カーボンブラックマスターバッチ2のカーボンブラックの分散性がトナー化後にも充分保たれていることが確認された。

## 【0057】比較例3

(トナー製造例3) カーボンブラックマスターバッチをカーボンブラックマスターバッチ3に代えた以外は実施例6と同様の手法により、Tgが62℃のトナー3を得た。得られたトナー3についても、トナー1と同様に製造直後の物性を調べた。この結果、表2に示したように、カーボンブラックマスターバッチ3のカーボンブラックの分散性がトナー化後には更に損なわれており、トナー化の段階で再凝集が生じていることが確認された。

\*50

## 【0058】実施例8及び9

(トナー製造例4及び5) カーボンブラックマスターバッチ1を、夫々カーボンブラックマスターバッチ4及び5に代えた以外は実施例6と同様の手法により、Tgが59℃のトナー4と、Tgが68℃の5を得た。又、得られたトナーについても、トナー1と同様に製造直後の物性を調べ、表2に示した。この結果、トナー4の場合は、かなりカーボンブラックマスターバッチ4のカーボンブラックの分散性がトナー化後に損なわれていたが、トナー5の場合は、トナー化によってカーボンブラックマスターバッチ5のカーボンブラックの分散性が損なわれることがなかった。

## 【0059】比較例4

(トナー製造例6) カーボンブラックマスターバッチ1をカーボンブラックマスターバッチ6に代えた以外は実施例6と同様の手法により Tgが58℃のトナー6を得た。得られたトナー6についても、トナー1と同様に\*

- ・プロポキシ化ビスフェノールA/フマル酸 (mol%組成成分比: 50/50) を縮重合して得られるポリエステル樹脂 88.5重量部
- ・カーボンブラックマスターバッチ1 16.5重量部
- ・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 2重量部

上記得られたトナー8についても、トナー1と同様にして製造直後の物性を調べ、表2に示した。又、30℃の条件下で2晩放置した後に、透過光スペクトルを測定し、この際の吸光特性も表2に示した。この結果、製造直後に比べて放置後のカーボンブラックの分散粒径が大きくなっており、この場合にはカーボンブラックマスターバッチ1のカーボンブラックの分散性が、高温下で放\*

- ・エトキシ化ビスフェノールA/プロポキシ化ビスフェノールA/フマル酸/トリメリット酸 (mol%組成成分比: 20/30/45/5) を縮重合して得られるポリエステル樹脂 100重量部
- ・1次粒径40nmのカーボンブラック 5重量部
- ・3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 2重量部

上記で得られたトナー9についても、トナー1と同様にして製造直後の物性を調べ、表2に示した。この結果、トナー中のカーボンブラックの分散性が、他の例と比べて非常に悪いことが確認された。

★

\* 製造直後の物性を調べた。この結果、表2に示したように、カーボンブラックマスターバッチ6のカーボンブラックの分散性がトナー化後には更に損なわれており、トナー化の段階で再凝集が生じていることが確認された。

## 【0060】実施例10

(トナー製造例7) カーボンブラックマスターバッチ1をカーボンブラックマスターバッチ7に代えた以外は実施例6と同様の手法により、Tgが60℃のトナー7を得た。又、得られたトナーについても、トナー1と同様に製造直後の物性を調べ、表2に示した。この結果、カーボンブラックマスターバッチ7のカーボンブラックの分散性がトナー化後にも損なわれていないことが確認された。

## 【0061】比較例5

(トナー製造例8) 下記の材料を用いて、実施例6と同様の手法により、Tgが44℃のトナー8を得た。

※ 置する間に再凝集を生じて損なわれたことが確認された。

## 【0062】比較例6

(トナー製造例9) カーボンブラックマスターバッチを含まない下記の材料を用いて、実施例6と同様の手法により、Tgが62℃のトナー9を得た。

## ★【0063】

【表2】

表2: トナーの主な成分と物性

21			22		
トナー No.	マスター バッチNo.	トナー化用結着樹脂 及び各成分の重合比	トナーT <sub>g</sub> (°C)	吸光 度B	B-A 800-450
1	1	・エトキシ化ビスフェノールA/ ・プロポキシ化ビスフェノールA/ ・フマル酸/ ・トリメリット酸の縮合ポリエステル (20/30/45/5)	61	18	+6
2	2	同上	60	21	-9
3	3	同上	62	37	-29
4	4	同上	59	23	-12
5	5	同上	68	24	-14
6	6	同上	58	39	-30
7	7	同上	60	19	-1
8	1	・プロポキシ化ビスフェノールA/ ・フマル酸の縮合ポリエステル (50/50)	44	19 ↓ 29*	+1 ↓ -19*
9	無し	・エトキシ化ビスフェノールA/ ・プロポキシ化ビスフェノールA/ ・フマル酸/ ・トリメリット酸の縮合ポリエステル (20/30/45/5)	62	44	-38

\*：2晩放置後の数値を表す。

#### 【0064】使用例1

上記で得られたトナー1と、シリコーン樹脂をキャリア芯材に対し0.5重量部コートしたフェライトキャリア（平均粒径48μm）とを現像剤中のトナー濃度が7%となるよう混合して現像剤を作成し、35℃の条件下で二晩放置した後、電子写真用複写機CLC-700（キヤノン製）を使用して、温度20℃/湿度5%の環境下において、画像面積比率6%のオリジナル原稿を用い10,000枚の耐刷試験を行った。その結果、帯電量及び画像濃度が安定に推移し、カブリ等の画質欠陥の見られない良好な画像が得られた。以下の使用例と併せ、得られた結果を表3に示す。

#### 【0065】使用例2

トナー1に代えてトナー2を使用すること以外は、実施例1と同様にして耐刷試験を行った。この結果、帯電量が若干増加し、それに伴い画像濃度が若干低下したものの、特に問題の無いレベルであった。得られた結果を表3に示す。

#### 【0066】使用例3

トナー1に代えてトナー4を使用すること以外は、実施例1と同様にして耐刷試験を行った。この結果、帯電量が若干増加し、それに伴い画像濃度が若干低下したものの、特に問題無いレベルであった。得られた結果を表3に示す。

#### 【0067】使用例4

トナー1に代えてトナー5を使用すること以外は、実施例1と同様にして耐刷試験を行った。この結果、帯電量\*50

\*が若干増加したものの、特に問題無いレベルであった。但し、紙上のトナー画像を指で擦ったところ、画像が僅かに欠落した。得られた結果を表3に示す。

#### 【0068】使用例5

トナー1に代えてトナー7を使用すること以外は、実施例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、帯電量及び画像濃度共にほぼ安定に推移した。得られた結果を表3に示す。

#### 【0069】参考例1

トナー1に代えて、比較例5で作製したトナー8を使用すること以外は、使用例1と同様にして耐刷試験を行った。この結果、帯電量が若干増加し、それに伴い画像濃度が若干低下したものの、特に問題無いレベルであった。しかし、30℃で2日間放置した後のトナーを使用して、上記と同様の耐刷試験を行ったところ、帯電量が大きく増加し、それに伴い画像濃度も大きく低下してしまった。これは、表2に示したように、トナー8は、T<sub>g</sub>の値が44℃と低いため、高温下に放置した場合に、カーボンブラックの再凝集が生じて分散性が損なわれてしまったためと考えられる。

#### 【0070】参考例2

トナー1に代えて比較例3で作製したトナー3を使用すること以外は、使用例1と同様に耐刷試験を行ったところ、帯電量が大きく増加し、それに伴い画像濃度も大きく低下してしまった。これは、カーボンブラックマスターバッチ3に使用した分散樹脂が、エトキシ化されたエーテル化ジフェノール成分を含んでいないため、表1に示したように、カーボンブラックマスターバッチ3のカ

ーボンブラックの分散粒径が大きく、分散状態がよくないためと思われる。この推論は、表2に示したようにトナー3において、Bの値が37と大きく、 $(B-A)/(800-450)$ の値が-29と負側の値であることから支持される。

#### 【0071】参考例3

トナー1に代えて比較例4で作製したトナー6を使用すること以外は、使用例1と同様にして耐刷試験を行ったところ、帯電量が大きく増加し、それに伴い画像濃度も大きく低下してしまった。これは、カーボンブラックマスターバッチ6に使用した分散樹脂が3個以上の多価カルボン酸を含んでいないため、カーボンブラックマスターバッチ6中におけるカーボンブラックの分散状態は問題が無くとも、トナー化の工程においてカーボンブラックが再凝集してしまったためと思われる。この推察は、表1と表2に示したカーボンブラックマスターバッチ6\*

\*のb、及び $(b-a)/(800-450)$ の値、トナー6のB、及び $(B-A)/(800-450)$ の値を比較すると、トナー化の工程後のBの値が増加し、 $(B-A)/(800-450)$ の値が負側にシフトしていることより支持される。

#### 【0072】参考例4

トナー1に代えてトナー9を使用すること以外は、使用例1と同様に耐刷試験を行ったところ、帯電量が大きく増加し、それに伴い画像濃度も大きく低下してしまった。これは、トナー9はカーボンブラックマスターバッチを使用していないため、カーボンブラックの分散粒径が大きい、即ち、分散状態が不良なためと思われる。

#### 【0073】

##### 【表3】

表3：耐刷試験結果

使用例No.	トナーNo.	初期特性		画出し1万枚後	
		帯電量 (mC/kg)	マクベス画像濃度	帯電量 (mC/kg)	マクベス画像濃度
1	1	-30	1.70	-31	1.68
2	2	-29	1.71	-32	1.66
3	4	-28	1.72	-32	1.65
4	5	-29	1.70	-33	1.63
5	7	-29	1.71	-31	1.67
参考例No.					
1	8	-29	1.69	-33	1.61
	2日間放置後				
2	3	-28	1.72	-38	1.48
3	6	-28	1.70	-39	1.47
4	9	-26	1.75	-40	1.45

#### 【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、カーボンブラックの分散粒径が小さく、且つ均一に分散されたトナーが提供されるので、帯電安定性に優れ、画像濃度が安定し、カブリ等の画質欠陥のない高品位画像を長期に渡って安定して得ることが可能となる。更に、本発明によれば、カーボンブラックの分散粒径が小さく、且つ分散樹脂中に均一に分散されているカーボンブラックマスターバッチが提供され、更に、このカーボンブラックマスターバッチは、該マスターバッチをトナー用結着剤と熔融混合させてトナー化した場合にも、或いは高温下でトナーを放置した場合にもカーボンブラックの再凝集が生じることがなく、上記の良好な分散性が損なわれないので、カーボンブラックの分散性に優れる上※

※記の画像特性に優れた静電荷像現像用トナーが安定して得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】トナーの帯電量を測定する装置の説明図である。

#### 【符号の説明】

- 11：吸引機
- 12：測定容器
- 13：導電性スクリーン
- 14：蓋
- 15：真空計
- 16：吸引口
- 17：コンデンサー
- 18：電位計



【図1】

